

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-170166
 (43)Date of publication of application : 29.06.1990

(51)Int.CI.

G03G 5/06
C09B 47/04

(21)Application number : 63-324981

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.12.1988

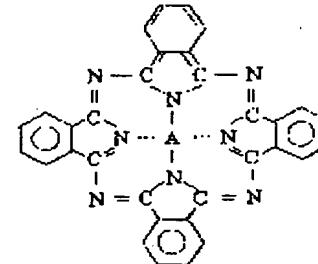
(72)Inventor : SUZUKI SHINICHI
GODA JUNKO
TODA HIDEO
ITSUBO AKIRA
SASAKI TOMOKO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the sensitivity of the photosensitive body to long wavelength light such as semiconductor laser light by using mixed crystals which are different in the central material of a phthalocyanine compd.

CONSTITUTION: The mixed crystals which are different in the central material A of the phthalocyanine expressed by the formula are incorporated into the photosensitive layer of this photosensitive body. In the formula, A denotes a material which can form the covalent bond or coordinate bond. The combination use of H₂ and Cu, H₂ and TiO, Cu and TiO is possible. The photosensitive body is formed by depositing the mixed crystals of H₂ and Cu-phthalocyanine on, for example, an aluminum substrate to form a carrier generating layer and applying a carrier transfer layer consisting of a hydrazone deriv. and polycarbonate thereon.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

混晶
P. 2~3
分子状レベルで混合
異なる物理的混合物とは異なる

⑩日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

平2-170166

⑬Int.Cl.⁵

G 03 G 5/06
C 09 B 47/04

識別記号

371

庁内整理番号

6906-2H
7537-4H

⑭公開 平成2年(1990)6月29日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮発明の名称 電子写真感光体

⑯特 願 昭63-324981

⑰出 願 昭63(1988)12月23日

⑱発明者 鈴木 慎一 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社新素材研究所内

⑲発明者 郷田 純子 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社新素材研究所内

⑳発明者 戸田 秀夫 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社新素材研究所内

㉑発明者 伊坪 明 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社新素材研究所内

㉒出願人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓代理人 弁理士 長谷 正久 外1名

最終頁に続く

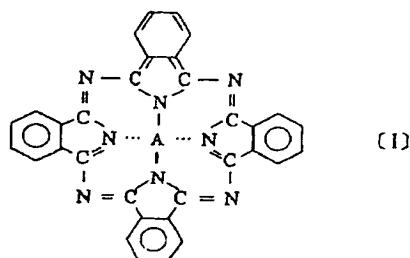
明細書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上の感光層に下記一般式(I)
で表わされるフタロシアニン化合物の中心物質の
異なる混晶の少なくとも一種を含有してなる電子
写真感光体。



(式中、Aはフタロシアニンと共有結合又は
配位結合をなし得る物質である。)

(2) 感光層がキャリア輸送物質とキャリア発生
物質とを含有し、当該キャリア発生物質が前記一

般式(I)で表わされるフタロシアニン化合物の中
心物質の異なる混晶である特許請求の範囲第一項
記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは特定
のフタロシアニン化合物を含有する感光層を設けた
電子写真感光体に関する。

(従来の技術)

従来、電子写真感光体においては、セレン、カ
ドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電体を主成分
とする感光層を有するものが広範に用いられてき
たが、感度、耐熱性あるいは耐刷性において必ず
しも充分満足するものではなかった。

一方、有機光導電性化合物を主成分とする感
光層を有する電子写真感光体は製造が比較的容易で
あること、安価であること、無公害性で取り扱い
が容易であるなど多くの利点を有し、特に、キヤ
リアの発生機能と輸送機能とを異なる物質に分担
させ高性能の有機感光体を開発する試みがなされ

近年多くの注目を集めている（特開昭 60-67949 号公報等）。

さらに近年、感光体の光源として Ar レーザー、 He-Ne レーザー等の気体レーザーや、半導体レーザーが、インテリジェントコピアをはじめとする画像処理機能を有する複写機やコンピューターのアウトプット用のプリンターの光源として特に有志視されており、中でも半導体レーザーは、装置の小型化、軽量化が可能であることなどから注目を集めている。

（発明が解決しようとする課題）

しかし、従来の有機光導電性化合物は、一部実用化に至っているが感度、残留電位、繰り返し安定性等の特性において、必ずしも満足し得るものではないのが実状である。

又、半導体レーザーは気体レーザーに比較して低出力であり、発振波長も長波長（約 780 nm 以上）であるため、従来の感光体では分光感度が短波長側により過ぎておることから、半導体レーザー等の長波長域に感度のよい新規な化合物の出

- 3 -

上式において、フタロシアニンと共有結合又は配位結合をなし得る物質 A としては、 H₂ 、 Li 、 Na 、 K 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 Al 、 Se 、 Ca 、 Y 、 In 、 Tl 、 Si 、 Ti 、 Ge 、 Zr 、 Sn 、 Hf 、 Pb 、 V 、 Nb 、 Sb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Te 、 Re 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ru 、 Rb 、 Pd 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Th 、 Pa 、 U 、 Np 、 Am 等、周期律表の IIa 族、 IIIa 族、 IVa 族、 Va 族、 VIa 族、 IIb 族、 IIIb 族、 IVb 族、 Vb 族、 VIb 族に属する元素の単体又はこれらを含有する化合物、例えば、ハロゲン化物、酸化物、シアン化物等の化合物である。

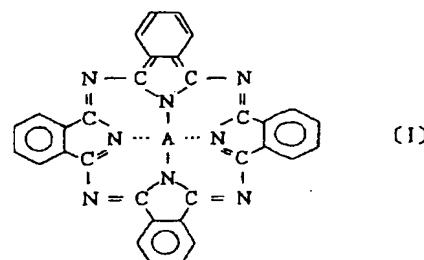
上記一般式に示されるフタロシアニン化合物は公知方法（例えば、G.T. Byrne, R.P. Linstead, A.R. Lowe, J. Chem. Soc., 1934, p1017 等参照）により合成される。好ましくは、 H₂-フタロシアニン、 Cu-フタロシアニン、 Fe-フタロシアニン、 Co-フタロシアニン、 Pb-フタロシアニン、 VO-

現が望まれている。

本発明は、熱、光に対して安定で、かつ、可視光、長波長域でのキャリア発生能に優れ、半導体レーザー等の長波長光源に対しても十分な実用感度を有する感光体を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明は、導電性支持体上の感光層に下記一般式 [I] で表わされるフタロシアニン化合物の中心物質の異なる混晶を含有する電子写真感光体を提供するものである。



（式中、 A はフタロシアニンと共有結合又は配位結合をなし得る物質である。）

- 4 -

フタロシアニン、 TiO-フタロシアニン、 TiCl₄-フタロシアニン、 GeCl₄-フタロシアニン等が例示される。

本発明の電子写真感光体は、その感光層に中心物質 A の異なる 2 種以上のフタロシアニン化合物の混晶を含有する。フタロシアニン化合物の組合せの例としては、例えば、2 種のフタロシアニンの場合、 H₂-フタロシアニンと Cu-フタロシアニン、 TiO-フタロシアニン、又は VO-フタロシアニン、 Cu-フタロシアニンと TiO-フタロシアニン又は VO-フタロシアニン、及び TiO-フタロシアニンと VO-フタロシアニン等の組合せが例示される。この場合 2 種のフタロシアニンの混合割合は任意であるが、 0.01 ~ 99.9 % 、好ましくは 10 ~ 90 % 、さらに好ましくは 25 ~ 75 % である。

本発明による混晶とは、 2 種以上のフタロシアニンが分子状レベルで混合したもので、 X 線回折においてフタロシアニン混晶の X 線回折のピークの回折角は、原料に用いた夫々のフタロシアニ

- 5 -

ン単体のピークパターンとは異なるパターンを示す(第1図及び第2図参照)。これは原料に用いたフタロシアニンの单なる物理的混合物とは異なるものであることを示している。

この混晶はそれだけでも光導電体として機能するが原料となるフタロシアニンと共に用いることもできる。

本発明に用いられる混晶の製造法は特に制限はないが、例えば2種以上のフタロシアニンを1 Torr 以下の、好ましくは0.1 Torr 以下の、さらに好ましくは 1×10^{-4} Torr 以下の真空中で、同時に、又はそれぞれ別の加熱装置によりフタロシアニンの昇華温度以上、好ましくは、450～500℃に加熱して気化させたものを、昇華温度以下、好ましくは300℃以下の基板上に再凝聚させることにより得られる。

上記のような真空中で加熱昇華を行う装置として真空蒸着装置、昇華炉等が考えられる。

上記のように加熱によりフタロシアニンの気化を行うもの他に、フタロシアニンに加速された

- 7 -

これらは中間層を介して設けてもよいので特開昭60-67949号公報等に開示されている各種の構成が可能である。

本発明で用いられる導電性支持体としては、金属板、金属ドラム又は導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物若しくはアルミニウム、バラジウム、金等の金属より成る導電性薄層を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により、紙、プラスチック、フィルム等の基体に設けて成るものが用いられる。

キヤリア発生層は先に示した式(I)で示されるフタロシアニン化合物の中心物質の異なる混晶をボールミルなどの手段により微細粒子とし、適当な溶剤中に分散した後、又は必要に応じてこれに結合剤樹脂を溶解した分散液を導電性支持体上に直接、または中間層を介して塗布するか、またはすでに形成したキヤリア輸送層の上に塗布し、乾燥する。フタロシアニン化合物の中心物質の異なる混晶の微細粒子は径5μ以下、好ましくは1μ以下の粒径の粉粒体とされるのが好ましい。キヤ

- 8 -

粒子を衝突させることにより気化を行うことも可能であり、この為にはスパッタリング装置が用いられる。

あるいは、2種以上のフタロシアニンを硫酸等の可溶化剤に溶解させたものを水等の貧濃度中で再沈させることにより得られる。

また、上記析出物を更に前述の方法で昇華温度以上に加熱して気化させ、基板上に再凝聚させる方法などが例示できる。

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上の感光層に上記フタロシアニン化合物の中心物質の異なる混晶をキヤリア発生物質として少なくとも一種を含有することを特徴としており、電子写真感光体の物理的構成は既知の形態のいずれによてもよい。すなわち、導電性支持体上にキヤリア発生物質であるフタロシアニン化合物の中心物質の異なる混晶を主成分とするキヤリア発生層とキヤリア輸送物質を主成分とするキヤリア輸送層とを積層してもよいし、キヤリア発生物質をキヤリア輸送物質中に分散させた感光層を設けてもよい。

- 8 -

リア発生層の膜厚は0.01～20μであり好ましくは0.05～5μである。キヤリアー発生層中のフタロシアニン化合物の中心物質の異なる混晶の割合は10～100重量%、好ましくは30～95重量%である。

又、キヤリアー発生層は上記のような微細粒子を分散したものの他、蒸着法やスパッタ法を用いて基板上に薄膜を形成することもできる。この場合の膜厚は10Å～10μであり好ましくは100Å～1μのものが用いられる。気相法による混晶を利用する際は、基板として導電性支持体を用いることにより製法の簡略化も可能である。

キヤリア輸送層はキヤリア輸送物質を適當な媒體に溶解して塗布し、乾燥することにより形成できる。キヤリア輸送物質としては、例えばトリニトロフルオレノン、テトラニトロフルオレノンなどの電子受容性物質、或いは、例えばポリ-N-ビニルカルバゾールに代表されるような複素環化合物を側鎖に有する重合体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、

- 10 -

ピラゾリン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、フエニレンジアミン誘導体、ヒドロゾン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、ステルベン誘導体などの正孔輸送性の電子供与性物質が挙げられるが、本発明において用いられるキャリア輸送物質がこれらに限定されるものではない。

キャリア輸送層の膜厚は1～100μの範囲とするが、好ましくは5～50μである。

キャリア発生層若しくはキャリア輸送層の形成に接着剤を用いる場合に、当該接着剤としては任意のものを用いることができるが、特に練水性でかつ誘電率が高い電気絶縁性のフィルム形成性高分子重合体が好ましい。斯かる重合体としては例えば次のものが挙げができるが、勿論これらに限定されるものではない。

- a) ポリカーボネート
- b) ポリエステル
- c) メタクリル樹脂
- d) アクリル樹脂

-11-

の技術を適用することができる。たとえば、感光層は増感剤など第3成分を含んでもよい。好適な増感剤は、有機光導電性物質と電荷移動錯体を形成するルイス酸や染料色素などが挙げられる。また感光層の成膜性、可とう性および機械的強度を向上させるために、可塑剤を加えてもよい。

(発明の効果)

本発明の感光体は、以上のような感光体であつて前記一般式(I)で示されるようなフタロシアニン化合物の中心物質の異なる混晶をキャリアー発生物質とすることにより、長波長光に対する感度が良好となり、通常の複写機のみならず半導体レーザー等の長波長光源に対しても十分良好な感度を持つ感光体としてレーザープリンター、レーザーファクシミリなどの電子写真の応用分野に広く用いることができる。

(実施例)

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、これにより本発明の実施の態様が限定されるものではない。

- e) ポリ塩化ビニル
- f) ポリ塩化ビニリデン
- g) ポリスチレン
- h) ポリビニルアセテート
- i) ステレン-ブタジエン共重合体
- j) 塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体
- k) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
- l) 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体
- m) シリコン樹脂
- n) シリコン-アルキッド樹脂
- o) フエノール-ホルムアルデヒド樹脂
- p) ステレン-アルキッド樹脂
- q) ポリ-N-ビニルカルバゾール
- r) ポリビニルブチラール

一方、分散型のキャリア発生-キャリア輸送層を形成するには上記のキャリア発生層形成用分散液にキャリア輸送物質を溶解または分散させて、導電性支持体上または中間層を設けた導電性支持体上に塗布すればよい。

本発明の電子写真感光体は、この他にも、既知

-12-

実施例-1

i) フタロシアニン混晶(H₂-/Cu-)の製造
タンクステンポート2個を有するベルシャー型蒸着装置のタンクステンポートそれぞれにCu-フタロシアニンとH₂-フタロシアニン各100mgを入れ、ベルジャー内を2×10⁻⁵ Torrに排気した。それぞれの蒸着源を、約450°Cに加熱し、蒸着速度(膜厚モニターにより測定)が200Å/一定となる様にコントロールした後ベルシャーターを開き、室温のアルミニウム基板上にCu-フタロシアニンとH₂-フタロシアニンを膜厚が200Åとなるよう約1分間堆積し製膜した。

この薄膜を剥離して測定したX線回折図を図1に示した。図1には比較として、Cu-フタロシアニンとH₂-フタロシアニンのパウダーを単にメノウで混合したものの回折図も示した。これより、本方法で作製した膜は2種の単独のフタロシアニンのピークパターンとは異なったパターンを示し、混晶となつていることがわかる。

混晶の主要ピークの回折角は6.78°であつた

-13-

-594-

-14-

のに対し、Cu-フタロシアニン単独及びH₂-フタロシアニン単独を通常の蒸着装置を用いた他は実施例1-i)と同様にして製膜したもののX線回折の主要ピークの回折角は各々6.8°²及び6.7°²であつた。

ii) 電子写真感光体の作成

前述の様にして得られたアルミニウム基板上のフタロシアニンの上に、キャリアー輸送物質としてp-ジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン200mgとポリカーボネート樹脂「ユーピロンE-2000」(三菱ガス化学社製)200mgとテトラヒドロフラン2.5mlに溶解した溶液を塗布し乾燥時の膜厚15μmとすることにより電子写真感光体を得た。

実施例-2

i) フタロシアニン混晶(H₂/TiO₂)の製造

実施例1-i)に於いてCu-フタロシアニンの代わりにTiO-フタロシアニンを用いた他は同様な方法で製膜した。

この薄膜を剥離して測定したX線回折図を図-

-15-

ii) 電子写真感光体の作成

前記の様にして得られたフタロシアニン混晶50mgとポリカーボネート樹脂「ユーピロンE-2000」(三菱ガス化学社製)50mgとをテトラヒドロフラン2.5mlに加え、ポールミルで12時間分散した。この分散液をアルミ板上に乾燥時の膜厚が1μmとなるように塗布し、キャリア発生層とした。更にその上に、p-ジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン200mgとポリカーボネート樹脂「ユーピロンE-2000」(三菱ガス化学社製)200mgとをテトラヒドロフラン2.5ml中に溶解した溶液を塗布し乾燥時の膜厚15μmのキャリア輸送層を得ることにより、電子写真感光体を作製した。

実施例-4

実施例1においてキャリア輸送物質として、2.5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを用いて、電子写真感光体を作製した。

実施例-5

-17-

2に示した。図-2には比較として、TiO-フタロシアニン単独及びH₂-フタロシアニン単独を通常の蒸着装置を用いた他は実施例1-i)と同様にして製膜したものの回折図も示した。

ii) 電子写真感光体の作成

前述の様にして得られたアルミニウム基板上のフタロシアニンの上に、キャリアー輸送物質として亜南香料社製「CTC-191」を200mgとポリカーボネート樹脂「ユーピロンE-2000」(三菱ガス化学社製)200mgをテトラヒドロフラン2.5mlに溶解した溶液を塗布し乾燥時の膜厚15μmとすることにより電子写真感光体を得た。

実施例-3

i) フタロシアニン混晶(Cu-/TiO₂)の製造

Cu-フタロシアニンとTiO-フタロシアニンのそれぞれ1.8mmolを50mlの硫酸中に溶解し、不溶物を汎別した後、600mlの水で再沈させた。得られたパウダーを大量の水、エタノールを用いて充分に洗浄した後、真空中、70℃で乾燥することにより分子状混合物を得た。

-16-

実施例2においてキャリアー輸送物質として、p-ジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾンを用いて、電子写真感光体を作製した。

実施例-6

実施例3においてキャリアー輸送物質として、亜南香料社製「CTC-236」を用いて、電子写真感光体を作製した。

評価例

これらの感光体について以下の方法で電子写真特性の評価を行つた。

ステイツク方式で-6KVの電圧でコロナ帯電し、暗所に10秒間保持して初期表面電位を測定したのち、タンクステンランプを光源として試料面照度が20ルクスとなるように白色光を露光し、初期表面電位が1/2に減衰するまでの時間を測定し感度E_{1/2}(Lux·sec)を求めた。

また長波長の光に対する感度の測定を以下の方

法で行つた。
まず感光体を暗所でコロナ帯電し10秒間保持した後にセノンランプ光をモノクロメーターを

-18-

用いて 800 nm に分光した単色光を感光体に照射した。そしてその表面電位が $1/2$ に減衰するまでの時間(秒)を求め露光量($\mu\text{J}/\text{m}^2$)を算出した。

これらの結果を表 1 に示す。

なお、比較例として、実施例 1、2 に対応するフタロシアニン単独を各実施例と同様な方法で作製した電子写真感光体の評価例を記した。

(以下余白)

表 - 1

	初期帯電圧	800 nm での 露光量 (eJ/mJ)
実施例 1	1080	710
	1015	1120
	970	630
	1065	690
	1100	1040
	930	705
比較例 1	1140	89
	1110	51
	1050	60
	1150	400

比較例 1, H₂-フタロシアニン

比較例 2, Cu-フタロシアニン

比較例 3, H₂-フタロシアニン

比較例 4, TiO-フタロシアニン

表 1 より明らかのように本発明のフタロシアニン混晶を電荷発生物質として用いた感光体は比較例と比べ半導体レーザーの発振波長である 800 nm 付近で優れた感度を有していることが判る。

4. 図面の簡単な説明

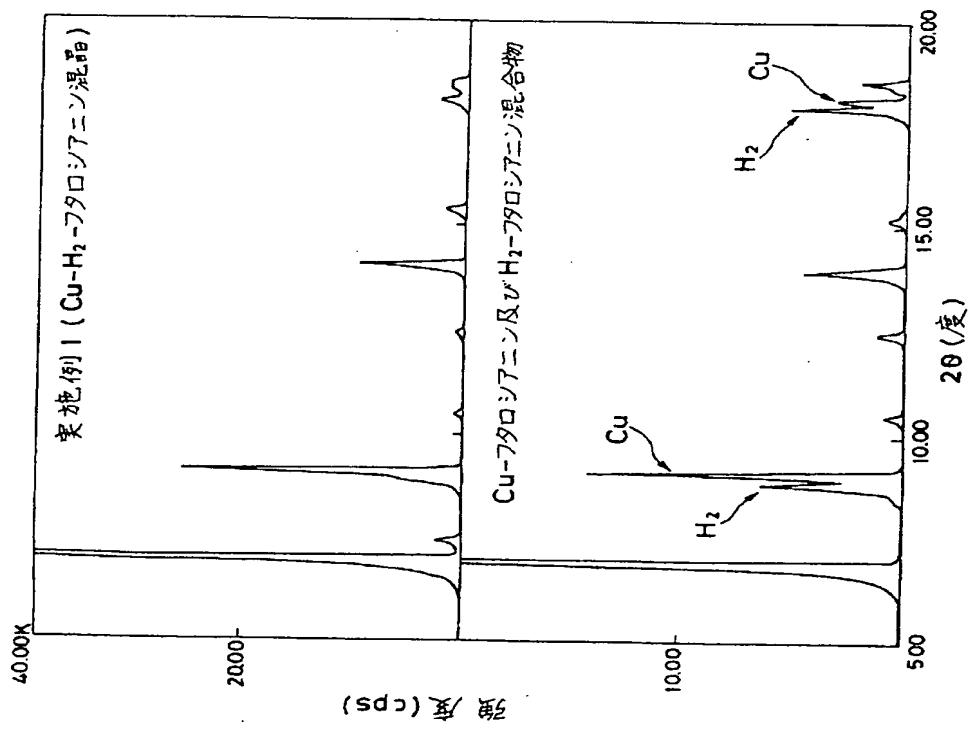
第 1 図は実施例 1 で得られた混晶及び比較混合物の、第 2 図は実施例 2 で得られた混晶及び比較原科単独の X 線回折パターンを示す図である。

特許出願人 三菱油化株式会社

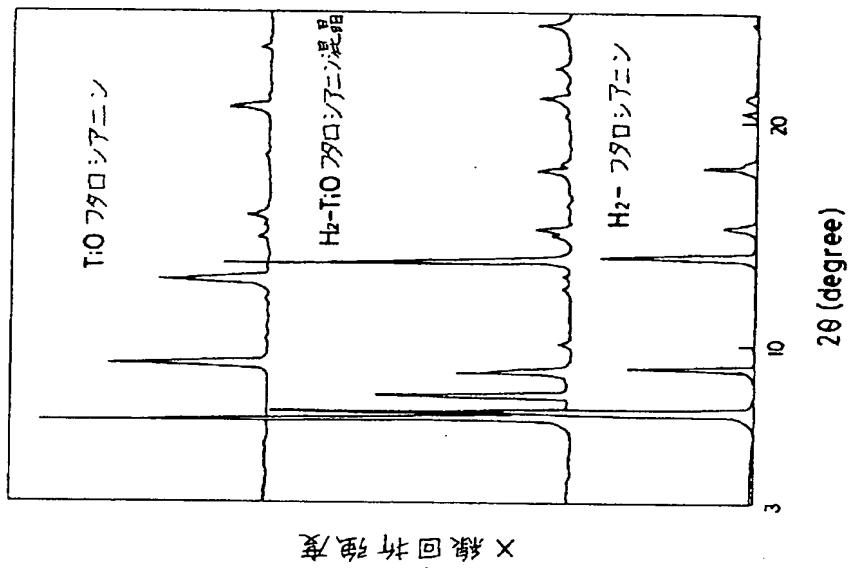
代理人 弁理士 長谷正久

代理人 弁理士 山本隆也

第 1 図



第 2 図



第1頁の続き

⑦発明者 佐々木 智子

茨城県稻敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社中央研究所内

手続補正書（自認）

平成1年5月15日



特許庁長官 吉田 文毅 殿

1 事件の表示

昭和63年 特許原 第324981号

2 発明の名称

電子写真感光体

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏名 (605) 三菱油化株式会社

4 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱油化株式会社内

氏名 (8191) 斉理士 長谷 正久



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

明細書の第3頁第5行に「インテリジェン
トコピア」とあるのを、「インテリジェント
複写機」と補正する。

以上

方式
審査



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)